



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 : C06D 5/06, C06B 23/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/31029 (43) Date de publication internationale: 24 juin 1999 (24.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02684 (22) Date de dépôt international: 10 décembre 1998 (10.12.98)		(81) Etats désignés: AU, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 97/15745 12 décembre 1997 (12.12.97) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS [FR/FR]; 12, quai Henry IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).			
(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): FONBLANC, Gilles [FR/FR]; 66, rue Murat, F-33000 Bordeaux (FR).			
(74) Représentant commun: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS; Service Propriété Industrielle, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).			
(54) Title: PYROTECHNIC MIXTURES GENERATING NON-TOXIC GASES BASED ON AMMONIUM PERCHLORATE (54) Titre: COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES GENERATRICES DE GAZ NON TOXIQUES A BASE DE PERCHLORATE D'AMMONIUM (57) Abstract <p>The invention concerns pyrotechnic mixtures generating non-toxic gases characterised in that they essentially consist of a cross-linkable reducing binder based on epoxy resin or silicone resin, an oxidising filler based on ammonium perchlorate and a chlorine scavenger such as sodium nitrate and energetic additives consisting of a cupric compound such as cupric oxide or basic copper nitrate and of a nitrogenated organic compound such as, for example, nitroguanidin or guanidine nitrate. The filler can also contain potassium perchlorate. Said compositions burn at moderate temperatures generating gases rich in nitrogen and poor in nitrogen oxides and carbon monoxide. They are most suitable as pyrotechnic load for gas generators designed to inflate protective air bags for motor vehicle passengers.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne les compositions pyrotechniques composites génératrices de gaz non toxiques. Les compositions selon l'invention sont essentiellement constituées par un liant réducteur réticulable à base de résine époxy ou de résine silicone, par une charge oxydante à base de perchlorate d'ammonium et d'un capteur de chlore comme le nitrate de sodium et par des additifs énergétiques constitués d'une part par un composé cuivrique tel que l'oxyde cuivrique ou le nitrate basique de cuivre et d'autre part par un composé organique azoté tel que, par exemple, la nitroguanidine ou le nitrate de guanidinium. La charge oxydante peut également contenir du perchlorate de potassium. Les compositions selon l'invention brûlent à des températures modérées en générant des gaz riches en azote et pauvres en oxydes d'azote et en monoxyde de carbone. Elles conviennent bien comme chargements pyrotechniques de générateurs de gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Benin	IR	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES GENERATRICES DE GAZ NON TOXIQUES A BASE
DE PERCHLORATE D'AMMONIUM.**

La présente invention se rapporte au domaine
5 technique de la génération pyrotechnique de gaz utilisables notamment dans les systèmes de protection des occupants d'un véhicule automobile au moyen de coussins qui sont gonflés par les gaz de combustion d'un chargement pyrotechnique. Plus précisément l'invention
10 concerne des compositions pyrotechniques générant à des températures acceptables pour la sécurité automobile des gaz propres, dits "froids", riches en azote et non-toxiques.

15 Pour différents besoins pyrotechniques et notamment pour assurer un gonflement correct des coussins de protection, les générateurs pyrotechniques de gaz doivent fournir en des temps extrêmement courts, de l'ordre de trente millisecondes, des gaz propres c'est-
20 à-dire exempts de particules solides susceptibles de constituer des points chauds pouvant endommager la paroi du coussin, et non toxiques c'est-à-dire à faible teneurs en oxydes d'azote, en oxydes de carbone et en produits chlorés.

25

Diverses familles de compositions pyrotechniques ont été développées dans ce but.

Une première famille concerne les compositions à base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux en présence
30 d'un oxydant minéral comme le nitrate de potassium ou d'un oxyde métallique. Ces compositions qui peuvent le cas échéant comporter un liant présentent des inconvénients majeurs. D'une part elles produisent lors de leur combustion beaucoup de poussières qui doivent
35 être filtrées par des systèmes de filtration

relativement importants, ce qui augmente à la fois le poids et le prix du générateur. D'autre part les azotures sont des produits très toxiques qui présentent de surcroît la possibilité de former des azotures de plomb ou d'autres métaux lourds qui sont des explosifs primaires. Ces compositions sont donc difficiles à conserver dans de bonnes conditions pendant plusieurs années dans un véhicule automobile.

Une seconde famille concerne les compositions à base de nitrocellulose et de nitroglycérine. Ces compositions, encore connues sous l'appellation de "poudres à double base", sont très intéressantes car elles brûlent très vite et sans produire de poussière. Mais elles présentent toutefois l'inconvénient de ne pas être totalement stables dans le temps, phénomène qui, au fil des ans, altère l'efficacité de ces compositions dans un véhicule automobile.

Une troisième famille concerne les compositions dites "composites" constituées fondamentalement par un liant organique et par une charge minérale oxydante comme notamment un perchlorate minéral. Ces compositions sont à priori très intéressantes car elles présentent une bonne vitesse de combustion et une excellente stabilité au vieillissement.

Il a ainsi été proposé par le brevet FR-A-2 137 619 ou par son correspondant US-A-3, 723, 205 des compositions dont le liant est un chlorure de polyvinyle et dont la charge oxydante est un perchlorate d'ammonium en présence de nitrate de sodium comme capteur interne de chlore. Néanmoins l'emploi d'un liant chloré en présence de charges énergétiques est d'une mise en œuvre délicate, notamment au plan de la sécurité et de la non

toxicité des gaz générés.

Il a aussi été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone réticulable à température ambiante, encore connu sous l'appellation de liant "RTV" (Room Temperature Vulcanizable), et de perchlorate de potassium, l'atome de potassium jouant le rôle de capteur interne de chlore. De telles compositions sont, par exemple, décrites dans les brevets FR-A-2 190 776 et FR-B-2 213 254 ou dans leurs correspondants américains US-A-3,986,908 et US-A-3,964,256. Ces compositions présentent cependant l'inconvénient de générer des gaz très riches en oxygène qui ne sont pas recherchés par les constructeurs de l'industrie automobile.

Il a alors été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone et par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium. De telles compositions qui sont pas exemple décrites dans le brevet français FR-A-2 728 562 ou dans son correspondant américain US-A-5 610 444, génèrent bien des gaz propres, riches en azote et non toxiques mais présentent l'inconvénient de brûler à des températures très élevées.

Il a également été proposé des compositions à base de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium mélangés à des composés nitrés comme des azotures ou des nitrures métalliques. Ces compositions qui sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-3 814 694 présentent cependant les inconvénients mentionnés précédemment à propos des compositions contenant des azotures.

Il a enfin également été proposé des compositions constituées par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium associé à un composé azoté du triazole ou du tétrazole. De telles compositions qui 5 sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-4 909 549 génèrent bien des gaz propres, riches en azote mais ces gaz sont relativement toxiques et doivent être dilués avec l'air pour pouvoir être utilisés en sécurité automobile.

10 L'homme de métier est ainsi toujours à la recherche de compositions pyrotechniques qui présentent un allumage facile, une combustion entretenue et qui génèrent, à des températures acceptables pour la sécurité automobile, des gaz propres, riches en azote et 15 non toxiques. L'objet de la présente invention est précisément de proposer de telles compositions.

L'invention concerne donc une composition pyrotechnique génératrice de gaz comprenant notamment un 20 liant réducteur réticulé, des additifs et une charge oxydante principale comprenant au moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de 25 potassium, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 5,0 caractérisé en ce que la teneur pondérale du dit liant représente au maximum 10% du poids total de la composition, en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante 30 principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition et en ce que les dits additifs contiennent au moins un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate basique de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ et 35 contiennent au moins un composé organique azoté choisi

dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide de formule C₂H₄N₄ et les cyanamides métalliques.

5 Selon un premier mode préféré de réalisation de l'invention le dit liant est choisi dans le groupe constitué par les liants réticulables à base de résine silicone, par les liants réticulables à base de résine époxy et par les caoutchoucs polyacryliques à 10 terminaisons réactives, comme notamment les terminaisons époxy ou hydroxyles. La teneur pondérale du dit liant sera avantageusement comprise entre 6% et 10% du poids total de la composition et la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale sera alors 15 avantageusement comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition. Avantageusement encore le rapport pondérale perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera inférieur à 4,0 et préférentiellement inférieur à 1,5.

20 Un capteur de chlore préféré est le nitrate de sodium et dans ce cas selon un second mode préféré de réalisation de l'invention, la dite charge oxydante principale sera constituée par des particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium 25 coprécipités. De telles particules sont par exemple obtenues par atomisation d'une solution de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium et évaporation de l'eau contenue dans les gouttelettes ainsi obtenues. Cette atomisation et cette évaporation peuvent être 30 réalisés à l'aide des appareils habituellement utilisés pour obtenir des granulés de sels coprécipités. Lorsque la charge oxydante principale contient, à côté du nitrate de sodium, d'autres capteurs de chlore, il est également possible de faire participer ces derniers à la 35 coprécipitation.

Les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont en général une granulométrie comprise entre 10µm et 50µm.

5 Selon un quatrième mode préféré de réalisation de l'invention le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.

10 Selon un cinquième mode préféré de réalisation de l'invention, les cyanamides métalliques seront choisis parmi les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre. Le cyanamide de zinc de formule ZnCN₂ est particulièrement préféré.

15 Selon un sixième mode préféré de réalisation de l'invention la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium. Dans ce cas la teneur pondérale de la dite charge en perchlorate de potassium sera avantageusement sensiblement voisine de 20 1,7 fois sa teneur pondérale en perchlorate d'ammonium.

Grâce à leur faible teneur en liant et grâce à la présence d'additifs réactifs à côté de la charge principale oxydante à base de perchlorate d'ammonium et 25 de capteur de chlore, les compositions selon l'invention présentent l'avantage de s'allumer facilement et de brûler à des températures modérées, inférieures ou égales à 2200°K, voire souvent inférieure ou égales à 2000°K, tout en produisant des gaz propres, riches en 30 azote et non toxiques qui conviennent bien pour gonfler des coussins de protection pour occupants de véhicules automobiles.

Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve déjà à l'état solide, comme cela est fréquemment le cas 35 avec les liants à base de résine époxy, la fabrication

et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par pastillage. Dans ce cas les différents constituants solides de la composition sont broyés séparément à des granulométries comprises entre 5 10 et 50 micromètres puis sont mélangés en phase sèche. Le mélange ainsi réalisé est calibré par passage sur une trémie et comprimé à sec sous forme de pastilles ou de disques. La polymérisation du liant réticulable est effectuée par cuisson à chaud, en général pendant deux 10 heures et demie à 100°C ou pendant trente minutes à 120°C.

Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve encore à l'état liquide, comme cela est le cas avec les caoutchoucs polyacryliques à terminaisons réactives, 15 avec les liants à base de résine silicone, mais aussi avec certains liants à base de résine époxy, la fabrication et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par extrusion à tempérante dite "ambiante", c'est-à-dire voisine de 20 20°C. Pour ce faire on introduit dans une extrudeuse à vis régulée en température le liant, en général dilué dans un solvant, par exemple le trichloréthylène, la méthyléthylcétone ou le toluène. On ajoute alors les constituants solides broyés comme précédemment décrit et 25 on extrude la pâte obtenue à la géométrie choisie, par exemple sous forme de brin tubulaire, de couronne lobée multiperforée ou de cylindre multiperforé. Après découpage à la longueur voulue et élimination du solvant par séchage on provoque la polymérisation du liant 30 réticulable par cuisson.

On donne ci-après une description détaillée d'une réalisation préférée de l'invention.

Les compositions selon l'invention se présentent donc fondamentalement comme des compositions pyrotechniques composites constituées essentiellement par un liant réducteur réticulable, par une charge oxydante principale à base de perchlorate d'ammonium et 5 d'au moins un capteur de chlore et par des additifs réactifs.

Le liant est un liant réducteur réticulable dont la 10 teneur pondérale représente au maximum 10% du poids total de la composition. Les compositions selon l'invention sont donc des compositions à faible teneur en liant. Préférentiellement la teneur pondérale en liant sera comprise entre 6 et 10%. Les liants préférés 15 sont les liants réducteurs à base de résine époxy, à base de résine silicone, ou à base de caoutchoucs polyacryliques à terminaisons hydroxyles ou à terminaisons époxy.

20 Avant réticulation, ces différents liants peuvent se trouver soit à l'état liquide soit à l'état solide sous forme de poudre à mouler polymérisable à basse température. Les premiers seront préférés pour les 25 compositions destinées à être mises en forme par extrusion tandis que les seconds seront préférés pour les compositions destinées à être mise en forme par pastillage.

La teneur pondérale de la charge oxydante 30 principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition, préférentiellement elle sera comprise entre 70% et 75%. Cette charge oxydante principale contient obligatoirement un mélange de perchlorate 35 d'ammonium et d'un capteur de chlore choisi parmi le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le

carbonate de potassium. Le capteur de chlore sera souvent du nitrate de sodium. Le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera inférieur à 5,0 et avantageusement inférieur à 4,0. De manière à 5 garantir un taux très faible en oxydes d'azote et une température de combustion inférieure à 2200°K, souvent voisine de 2000°K, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera préférentiellement inférieur à 1,5 et souvent voisin de 0,95.

10

Afin de favoriser encore plus la fixation du chlore provenant du perchlorate d'ammonium, on pourra avantageusement utiliser des particules de perchlorate d'ammonium coprécipité avec le capteur de chlore, 15 notamment lorsque ce dernier est du nitrate de sodium.

Par ailleurs la charge oxydante principale pourra également, à côté du perchlorate d'ammonium, contenir du perchlorate de potassium qui possède, grâce à l'ion potassium, un capteur de chlore interne

20

Afin d'améliorer encore la qualité des gaz produits et de garantir un bon allumage et une bonne tenue en combustion des compositions selon l'invention, ces dernières contiennent, à côté de la charge oxydante 25 principale, des additifs réactifs qui comprennent d'une part un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate basique de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ et d'autre part un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué 30 par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques. Parmi les cyanamides métalliques sont préférés les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre et plus particulièrement le cyanamide de zinc $ZnCN_2$.

35

Il est possible d'incorporer à la composition, à côté des dits additifs réactifs, des additifs supplémentaires. Pour les compositions destinées à être mises en forme par extrusion il est par exemple possible 5 d'incorporer comme additif supplémentaire des microperles de silicone. Les constituants de la charge oxydante principale ainsi que les divers additifs utilisables dans le cadre de l'invention se présentent sous forme solide et seront broyés finement, en général 10 à des granulométries comprises entre 10 et 50 µm, avant d'être utilisés pour la formulation et la mise en forme des compositions.

Les exemples qui suivent illustrent certaines 15 possibilités de mise en oeuvre de l'invention sans limiter la portée.

Exemples 1 à 31

On a fabriqué et mis sous forme de pastilles de 20 diamètre 7mm les compositions suivantes dont la charge oxydante est constituée par le mélange NH₄ClO₄+NaNO₃. Le liant a été broyé à une granulométrie comprise entre 20 et 30 µm, le perchlorate d'ammonium à une granulométrie comprise entre 10 et 50 µm, le nitrate de sodium et les 25 composés organiques azotés à une granulométrie voisine de 30 µm, et les composés du cuivre à une granulométrie de quelques µm.

Lorsque le perchlorate d'ammonium et le nitrate de 30 sodium sont utilisés sous forme de particules coprécipitées, il n'est pas nécessaire de procéder à un broyage préalable, en effet ces particules ont une granulométrie comprise entre 10 et 50 µm, souvent voisine de 20µm.

Le tableau n°1 qui suit résume les teneurs pondérales des différentes compositions en pourcents.

Les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

PA/NS = rapport pondéral perchlorate d'ammonium/nitrate de sodium,

NGu = nitroguanidine,

NG = nitrate de guanidinium,

10 Oxam = oxamide,

NBCu = nitrate basique de cuivre,

Rdt = rendement gazeux (en moles pour 100g de composition).

15 Epo. = époxy Ex = exemple

TABLEAU N°1

Ex.	<u>Liant</u>		CH	PA/NS	CuO	.NBCu	.NG.	NGu.	Oxam.	Rdt.
	Sil.	epo.								
1	-	4	75	0,95	13	-	-	8	-	2,3
2	-	6	75	0,95	-	11	8	-	-	2,5
3	-	5	75	0,95	12	-	-	8	-	2,4
4	-	6	75	0,95	11	-	8	-	-	2,4
5	6	-	75	0,95	11	-	8	-	-	2,4
6	-	6	75	0,95	10	-	9	-	-	2,5
7	-	6	75	0,95	-	11	-	8	-	2,6
8	-	7	75	0,95	-	11	7	-	-	2,55
9	-	6	70	0,95	16	-	-	8	-	2,3
10	-	7	70	0,95	16	-	7	-	-	2,3
11	-	6	75	0,95	11	-	-	8	-	2,4
12	-	7	75	0,95	11	-	7	-	-	2,4
13	6	-	75	0,95	11	-	-	8	-	2,4

14	-	6	75	0,95	8	-	11	-	-	2,55
15	-	7	75	0,95	9	-	9	-	-	2,5
16	-	7	75	0,95	11	-	-	7	-	2,4
17	8	-	77	0,95	10	-	5	-	-	2,4
18	-	8	75	0,95	-	9	8	-	-	2,61
19	8	-	75	0,95	12	-	-	5	-	2,3
20	-	8	75	0,95	9	-	8	-	-	2,6
21	-	7	70	0,95	11	-	12	-	-	2,5
22	8	-	70	0,95	14	-	8	-	-	2,3
23	8	-	75	0,95	9	-	8	-	-	2,5
24	-	6	70	0,95	11	-	-	13	-	2,5
25	-	8	75	0,95	9	-	-	8	-	2,5
26	-	7	70	0,95	8	-	15	-	-	2,7
27	8	-	77	0,95	5	-	10	-	-	2,6
28	8	-	75	0,95	9	-	-	8	-	2,5
29	-	6	73	0,95	6	-	-	15	-	2,5
30	8	-	70	0,95	14	-	-	8	-	2,3
31	-	8	75	0,95	9	-	-	-	8	2,5

L'évaluation théorique des performances de ces compositions dans un générateur de gaz pour coussin de 60 litres figure dans le tableau n°2 qui suite.

25

Les abréviations utilisées ont le significations suivantes :

TcK= température de combustion en degrés Kelvin.

C0ppm = teneur des gaz en monoxyde de carbone exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m³).

NOxppm = teneur globale des gaz en oxydes d'azote exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m³).

rés. Tc = teneur globale des gaz en résidus solides, exprimée en pourcents, à la température de combustion.

rés. 1000°K = teneur globale des gaz à 1000K° en résidus solides, exprimées en pourcents. (1000°K correspondent approximativement à la température en sortie de générateur).

5

TABLEAU N°2

	Exemple	TcK.	COPPM.	NOxppm.	résTc.	rés 1000K
10	1	1570	0	11	39	39
	2	1636	0	12	32	33
	3	1640	0	13	37	38
	4	1650	0	13	35	37
	5	1660	0	13	36	38
15	6	1686	0	14	34	36
	7	1693	0	17	32	33
	8	1703	0	15	32	33
	9	1720	0	16	38	40
	10	1730	0	16	38	40
20	11	1735	0	17	35	37
	12	1745	0	17	35	37
	13	1750	0	18	36	38
	14	1754	0	17	32	34
	15	1809	0	20	32	35
25	16	1815	0	21	34	37
	17	1830	0	20	37	39
	18	1858	0	21	29	32
	19	1880	0	23	37	41
	20	1890	0	23	32	34
30	21	1890	0	22	32	35
	22	1910	0	24	37	41
	23	1920	0	29	34	37
	24	1925	0,1	26	31	35
	25	1960	0,1	27	30	34

26	1965	0,2	26	28	32
27	1970	0,1	27	30	35
28	1990	0,2	29	33	37
29	1990	0,2	31	25	30
30	1990	0,2	26	36	41
31	2000	0,3	26	30	35

Il ressort des tableaux 1 et 2 que les diverses compositions essayées satisfont aux objectifs de l'invention, les compositions 1 à 21 étant particulièrement intéressantes par leurs températures de combustion très modérées et du fait que pour ces compositions il y a une quasi-égalité entre les valeurs obtenues pour les résidus solides à la température de combustion et celles obtenues à 1000°K, ce qui signifie que pour ces compositions l'intégralité des résidus solides est formée dans la chambre de combustion, avant filtration.

Exemples 32 à 39

Le tableau n°3 qui suit présente d'autres compositions selon l'invention avec leur évaluation théorique. Les abréviations utilisées sont les mêmes que précédemment la nouvelle abréviation "DCDA" représentant le dicyandiamide.

Tableau n°3

Exemple	32	33	34	35	36	37	38	39
Liant épo	7	6	6	8	5	5	5	5
NH ₄ ClO ₄							44	22
+ NaNO ₃	70	75	75	38	38	65	+	-

PA/NS	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	2,1		
KClO ₄	-	-	-	37	37	-	-	37
Li ₂ CO ₃	6	-	-	-	-	10	21	16
CuO	16	8	10	9	9	11	11	11
NG	-	11	5	8	6	-	-	-
DCDA	-	-	-	-	5	9	9	9
Oxam	-	-	4	-	-	-	-	-
Tck	1870	1896	1898	1978	1990	2002	1940	1960
Rdt	2,5	2,7	2,6	2,2	2,2	2,6	2,34	1,93
COPpm	0	0	0	0,2	0,2	0,45	0,6	0,4
NOxppm	21	23	22	26	29	20	11	18
rés.Tc	32	26	27	31	31	25	30	37
rés.1000K	35	29	31	39	39	34	36	45

15

Résultats complémentaires

Les pastilles des exemples 11, 25, 37, 38 et 39 ont servi à remplir des générateurs de gaz pour coussin de 20 litres. Ces générateurs ont été placés dans des 20 containers de 60 litres et allumés. On a mesuré la température de combustion réelle des chargements ainsi que les teneurs en monoxyde de carbone et en oxydes d'azote des gaz à l'intérieur des dits containers à 25 l'aide de tubes "DRAEGER".

25

Les résultats ont été les suivants :

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 11 :

30

température de combustion : 1735°K

teneur en oxydes d'azote : 1500-2500ppm

teneur en monoxyde de carbone : 400 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 25 :

35

température de combustion : 1960°K

teneur en oxydes d'azote : 1500-2000 ppm

teneur en monoxyde de carbone : 1000 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de
l'exemple 37 :

5 température de combustion : 2002°K

teneur en oxydes d'azote : 1500 ppm

teneur en monoxyde de carbone : 1500 ppm.

10 - chargement constitué à partir des pastilles de
l'exemple 38 :

température de combustion : 1940°K

teneur en oxydes d'azote : 700 ppm

teneur en monoxyde de carbone : >3000 ppm.

15 - chargement constitué à partir des pastilles de
l'exemple 39 :

température de combustion : 1960°K

teneur en oxydes d'azote : 900 ppm

teneur en monoxyde de carbone : 1200 ppm.

20

25

30

35

Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz comprenant notamment un liant réducteur réticulé, des additifs et une charge oxydante principale comprenant au moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de potassium, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 5,0 caractérisée en ce que la teneur pondérale du dit liant représente au maximum 10% du poids total de la composition, en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition, et en ce que les dits additifs contiennent au moins un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate basique de cuivre Cu(NO₃)₂.3Cu(OH)₂ et contiennent au moins un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dit liant est choisi dans le groupe constitué par les liants réducteurs réticulables à base de résine silicone, par les liants réducteurs réticulables à base de résine époxy et par les caoutchoucs polyacryliques à terminaisons réactives.
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que la teneur pondérale du dit liant est comprise entre 6% et 10% du poids total de la composition.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale est comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition.

5

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est inférieur à 4,0.

10 6. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est inférieur à 1,5.

15 7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale comprend du perchlorate d'ammonium et du nitrate de sodium coprécipités.

20 8. Composition selon la revendication 7 caractérisé en ce que les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont une granulométrie comprise entre 10 µm et 50 µm.

25 9. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.

30 10. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les dites cyanamides métalliques sont constitués par les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre.

11. Composition selon la revendication 10 caractérisé en ce que le dit cyanamide métallique est le cyanamide de zinc ZnCN₂.

35

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. national Application No

PCT/FR 98/02684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C06D5/06 C06B23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C06D C06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 718 257 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 26 June 1996 see claims & FR 2 728 562 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) cited in the application	1
A	DE 44 42 037 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 21 December 1995 see column 1, line 64 – column 2, line 4	1
A	EP 0 519 485 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 23 December 1992 see claims	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 March 1999	08/04/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schut, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/FR 98/02684

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 98 47836 A (ATLANTIC RESEARCH CORPORATION) 29 October 1998 see page 9, line 6 - line 12; claims see page 8, line 10 - line 17	1
P,A	WO 98 08782 A (TALLEY DEFENSE SYSTEMS, INC.) 5 March 1998 see claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 718257	A 26-06-1996	FR JP JP US	2728562 A 2670254 B 8225388 A 5610444 A	28-06-1996 29-10-1997 03-09-1996 11-03-1997
DE 4442037	C 21-12-1995	AT DE EP ES	156111 T 59500442 D 0716060 A 2106609 T	15-08-1997 04-09-1997 12-06-1996 01-11-1997
EP 519485	A 23-12-1992	DE	4220019 A	24-12-1992
WO 9847836	A 29-10-1998	US	5861571 A	19-01-1999
WO 9808782	A 05-03-1998	AU	6908596 A	19-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 98/02684

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C06D5/06 C06B23/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C06D C06B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 718 257 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 26 juin 1996 voir revendications & FR 2 728 562 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) cité dans la demande	1
A	DE 44 42 037 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 21 décembre 1995 voir colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 4	1
A	EP 0 519 485 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 23 décembre 1992 voir revendications	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schut, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No

PCT/FR 98/02684

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,A	WO 98 47836 A (ATLANTIC RESEARCH CORPORATION) 29 octobre 1998 voir page 9, ligne 6 - ligne 12; revendications voir page 8, ligne 10 - ligne 17 _____	1
P,A	WO 98 08782 A (TALLEY DEFENSE SYSTEMS, INC.) 5 mars 1998 voir revendications _____	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Date de Internationale No

PCT/FR 98/02684

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 718257 A	26-06-1996	FR	2728562 A		28-06-1996
		JP	2670254 B		29-10-1997
		JP	8225388 A		03-09-1996
		US	5610444 A		11-03-1997
DE 4442037 C	21-12-1995	AT	156111 T		15-08-1997
		DE	59500442 D		04-09-1997
		EP	0716060 A		12-06-1996
		ES	2106609 T		01-11-1997
EP 519485 A	23-12-1992	DE	4220019 A		24-12-1992
WO 9847836 A	29-10-1998	US	5861571 A		19-01-1999
WO 9808782 A	05-03-1998	AU	6908596 A		19-03-1998